

6

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-278069

(43)Date of publication of application : 27.09.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

C08K 5/00

C08L 37/00

H01L 21/027

(21)Application number : 2001-073810

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.2001

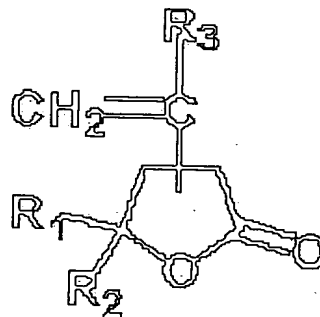
(72)Inventor : MIYA YOSHIKO  
KAMIYA YASUNORI  
FUJISHIMA HIROAKI

## (54) CHEMICAL AMPLIFICATION TYPE POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a chemical amplification type positive type resist composition containing a resin component and an acid generator, suitable for excimer laser lithography using ArF, KrF or the like, excellent in performance balance of resolution and sensitivity and having high dry etching resistance.

SOLUTION: The chemical amplification type positive type resist composition contains an alkali-insoluble resin having a polymerization unit derived from a monomer of formula (I) and made alkali-soluble by the action of an acid and an acid generator.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-278069

(P2002-278069A)

(43) 公開日 平成14年9月27日 (2002.9.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	4 J 0 0 2
C 0 8 L 37/00		C 0 8 L 37/00	
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-73810(P2001-73810)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 宮 芳子

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

(72) 発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

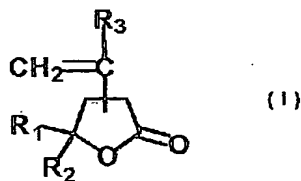
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

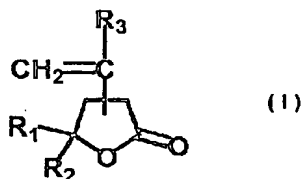
【課題】樹脂成分と酸発生剤を含有し、A r F や K r F などのエキシマレーザーリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、解像度、感度の性能バランスに優れ、高いドライエッチング耐性を有する組成物を提供する。

【解決手段】下式(1)で表されるモノマーから導かれる重合単位を有し、それ自体はアルカリに不溶であるが、酸の作用でアルカリ可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下式 (I) で表されるモノマーから導かれる重合単位を有し、それ自体はアルカリに不溶であるが酸の作用でアルカリ可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅型ポジ型レジスト組成物。



(式中、R1、R2は、それぞれ独立に水素または炭素数 1～4 のアルキル基を表し、R3は、水素またはメチル基を表す。)

【請求項 2】 樹脂と酸発生剤の合計重量に対して、樹脂が 80～99.9 重量%、酸発生剤が 20～0.1 重量% の範囲である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 式 (I) で表されるモノマーから導かれる重合単位を樹脂全体の 5～50 モル% 有する請求項 1 又は 2 記載の組成物。

【請求項 4】 樹脂が酸の作用により解裂する基を有する重合単位を有する請求項 1～3 のいずれかに記載の組成物。

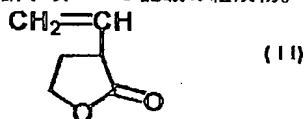
【請求項 5】 酸の作用により解裂する基を有する重合単位が、(メタ) アクリル酸 2-アルキル-2-アダマンチルから導かれる重合単位である請求項 4 記載の組成物。

【請求項 6】 (メタ) アクリル酸 2-アルキル-2-アダマンチルから導かれる重合単位が(メタ) アクリル酸 2-メチル-2-アダマンチルから導かれる重合単位である請求項 5 記載の組成物。

【請求項 7】 さらに、塩基性化合物をクエンチャーとして含有する請求項 1～6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】 樹脂 100 重量部に対して、塩基性化合物が 0.001～1 重量部の範囲である請求項 7 記載の組成物

【請求項 9】 式 (I) で表されるモノマーが式 (II) の構造である請求項 1～8 記載の組成物。



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型のポジ型レジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 半導体の微細加工には、通常、レジスト

組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長 436 nm の g 線、波長 365 nm の i 線、波長 248 nm の KrF エキシマレーザと、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長 193 nm の ArF エキシマレーザが有望視されている。

【0003】 ArF エキシマレーザ露光機に用いられるレンズは、従来の露光光源用のものに比べて寿命が短いので、ArF エキシマレーザ光に曝される時間はできるだけ短いことが望ましい。そのためには、レジストの感度を高める必要があることから、露光により発生する酸の触媒作用を利用し、その酸により解裂する基を有する樹脂を含有するいわゆる化学増幅型レジストが用いられる。

【0004】 ArF エキシマレーザ露光用のレジストに用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳香環を持たず、またドライエッチング耐性を持たせるために芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような樹脂としてこれまでに、D.C. Hofer, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, No. 3, 387-398 (1996) に記載されるような各種の樹脂が知られている。また、ArF エキシマレーザ露光用レジストの樹脂として、脂環式オレフィンの重合単位と不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位からなる相互共重合体 (T.I. Wallow et al., Proc. SPIE, Vol. 2724, pp. 355-364 (1996))、脂環式ラクトン構造単位を有する重合体(特開2000-26446号公報)等を用いることも知られている。しかしながら、芳香環並のドライエッチング耐性を持たせることは難しかった。

【0005】

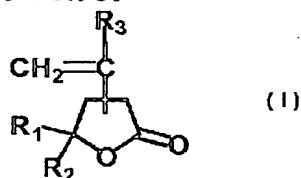
【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、樹脂成分と酸発生剤を含有し、ArF や KrF などのエキシマレーザリソグラフィに適した化学増幅型のポジ型レジスト組成物であって、解像度、感度の性能バランスに優れ、高いドライエッチング耐性を有する組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、化学増幅型ポジ型レジスト組成物を構成する樹脂における重合単位の一部として、ある特定の構造のモノマーを原料とする重合単位を含む樹脂を用いることにより、解像度、プロファイル、感度、接着性等の性能バランスに優れ、高いドライエッチング耐性を有するレジスト組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】 すなわち、本発明は、下式 (I) で表されるモノマーから導かれる重合単位を有し、それ自体はアルカリに不溶であるが酸の作用でアルカリ可溶となる樹

脂、及び酸発生剤を含有する化学増幅型ポジ型レジスト組成物に係るものである。



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、それぞれ独立に水素または炭素数1～4のアルキル基を表し、R<sub>3</sub>は、水素またはメチル基を表す。)

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のレジスト組成物は、その樹脂成分として、上記式(1)で表されるモノマーから導かれる重合単位を含む樹脂であることを特徴とする。ここで、式(1)で表されるモノマーは、具体的には例えば、次のような化合物等が挙げられ、左側に挙げたモノマーが好ましい。

【0009】



【0010】また、本発明における樹脂は、アルカリに不溶であるが酸の作用でアルカリ可溶となるものであり、ポジ型レジスト組成物に用いられる。該樹脂は、酸の作用により解裂する基を有する重合単位を有することが好ましい。ここで酸の作用により解裂する基として、具体的には、カルボン酸の各種エステル、例えば、tert-ブチルエステルに代表される炭素数1～6程度のアルキルエステル、メトキシメチルエステル、エトキシメチルエステル、1-エトキシエチルエステル、1-イソブトキシエチルエステル、1-イソプロポキシエチルエステル、1-エトキシプロピルエステル、1-(2-メトキシエトキシ)エチルエステル、1-(2-アセトキシエトキシ)エチルエステル、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチルエステル、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチルエステル、テトラヒドロ-2-フリルエステル及びテトラヒドロ-2-ピラニルエステルのようなアセタール型エステル、2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、イソボルニルエステルのような脂環式エステルなどが挙げられる。

【0011】このようなカルボン酸エステルを有する重合単位へ導くためのモノマーは、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステルのようなアクリル系のものでもよいし、ノルボルネンカルボン酸エステル、トリシクロデセンカルボン酸エステル、テトラシクロデセンカルボン

酸エステルのように、カルボン酸エステル基が脂環式モノマーに結合したものでもよく、さらには、Iwasa et al, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, No. 3, pp. 447-456 (1996)に記載されるような、脂環式カルボン酸エステルの脂環式基がアクリル酸又はメタクリル酸とエステルを形成したものでもよい。

【0012】このようなモノマーのうち、酸の作用により解裂する基として、例えば2-アルキル-2-アダマンチル、1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルのような脂環族を含む嵩高い基を有するものを使用すると解像度が優れるので好ましい。このような嵩高い基を含むモノマーとしては、(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチル、(メタ)アクリル酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-アルキル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-アルキルアルキルなどが挙げられる。とりわけ(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルをモノマーとして用いた場合は、解像度が優れるので好ましい。このような(メタ)アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルの代表例としては、例えばアクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-エチル-2-アダマンチル、アクリル酸2-n-ブチル-2-アダマンチルなどが挙げられ、アクリル酸2-メチル-2-アダマンチル、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルが好ましい。また、必要に応じて、酸の作用により解裂する基を持つ他のモノマーを併用してもよい。

【0013】本発明における樹脂は、その他に、酸の作用で解裂する基を持たないモノマーから導かれる重合単位を有しても良い。そのようなモノマーとして、例えば、(メタ)アクリル酸エステルや、脂環式オレフィン、不飽和ジカルボン酸無水物、(メタ)アクリロニトリルが挙げられる。具体的には、例えば、次のような化合物を挙げることができる。

【0014】アクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、メタクリル酸3-ヒドロキシ-1-アダマンチル、アクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、メタクリル酸3,5-ジヒドロキシ-1-アダマンチル、α-アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、β-アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、β-メタクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、5-アクリロイロキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン5-メタクリロイロキシ-2,6-ノルボルナンカルボラクトン、

【0015】2-ノルボルネン、2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸-tert-ブチル、5-ノルボルネン

ー2-カルボン酸1-シクロヘキシルー1-メチルエチル、5-ノルボルネンー2-カルボン酸1-（4-メチルシクロヘキシル）ー1-メチルエチル、5-ノルボルネンー2-カルボン酸1-（4-ヒドロキシシクロヘキシル）ー1-メチルエチル、5-ノルボルネンー2-カルボン酸1-メチルー1-（4-オキソシクロヘキシル）エチル、5-ノルボルネンー2-カルボン酸1-（1-アダマンチル）ー1-メチルエチル、5-ノルボルネンー2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネンー2-カルボン酸2-メチルー2-アダマンチル、5-ノルボルネンー2-カルボン酸2-エチルー2-アダマンチル、5-ノルボルネンー2-カルボン酸2-ヒドロキシー1-エチル、5-ノルボルネンー2-メタノール、5-ノルボルネンー2、3-ジカルボン酸無水物など。

#### 【0016】無水マレイン酸

無水イタコン酸

【0017】本発明で用いる樹脂は、パターンニング露光用の放射線の種類や任意に含まれる他の重合単位の種類などによっても変動するが、式（1）で表される各モノマーを樹脂全体の5～50モル%の範囲で用い、必要により他のモノマーを組み合わせて共重合させるのが好ましい。

【0018】この共重合は、常法に従って行うことができる。例えば、所要の各モノマーを有機溶媒に溶解し、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルやジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）のようなアゾ化合物などの重合開始剤の存在下で重合反応を行うことにより、本発明における共重合樹脂を得ることができる。反応終了後は、再沈澱などの方法により精製するのが有利である。

【0019】レジスト組成物を構成するもう一つの成分である酸発生剤は、その物質自体に、あるいはその物質を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を用いることにより、その物質が分解して酸を発生するものである。酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で解裂する基を解裂させることになる。このような酸発生剤には、例えば、オニウム塩化合物、有機ハロゲン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが包含される。具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

【0020】ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4-tert-

ブチルフェニル）ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウム カンファースルホネート、

【0021】トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-（2-ナフトイルメチル）チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-（2-ナフトイルメチル）チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシー1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシー1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、

【0022】2-メチルー4, 6-ビス（トリクロロメチル）ー1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス（トリクロロメチル）ー1, 3, 5-トリアジン、2-フェニルー4, 6-ビス（トリクロロメチル）ー1, 3, 5-トリアジン、2-（4-クロロフェニル）ー4, 6-ビス（トリクロロメチル）ー1, 3, 5-トリアジン、2-（4-メトキシフェニル）ー4, 6-ビス（トリクロロメチル）ー1, 3, 5-トリアジン、2-（4-メトキシー1-ナフチル）ー4, 6-ビス（トリクロロメチル）ー1, 3, 5-トリアジン、2-（ベンゾ[d][1, 3]ジオキソランー5-イル）ー4, 6-ビス（トリクロロメチル）ー1, 3, 5-トリアジン、2-（4-メトキシステリル）ー4, 6-ビス（トリクロロメチル）ー1, 3, 5-トリアジン、2-（3, 4, 5-トリメトキシステリル）ー4, 6-ビス（トリクロロメチル）ー1, 3, 5-トリアジン、2-（3, 4-ジメトキシステリル）ー4, 6-ビス（トリクロロメチル）ー1, 3, 5-トリアジン、2-（2, 4-ジ

メトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ペンチルオキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、

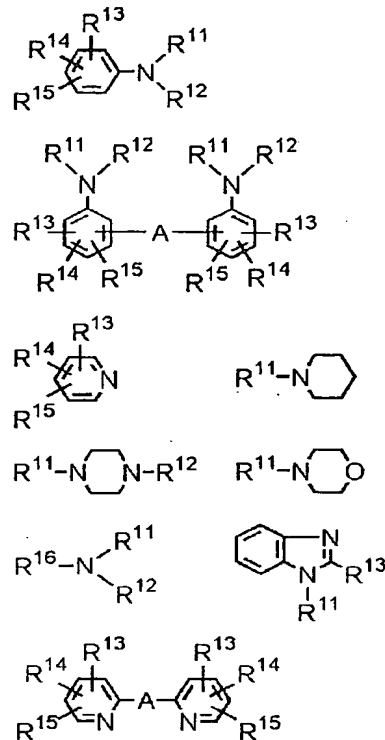
【0023】ジフェニル ジスルホン、ジ-p-トリル ジスルホン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

【0024】1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トリルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トリルエンスルホネート(通称α-メチロールベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トリルエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-トリルエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-トリルエンスルホネート、

【0025】N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0026】また、本発明のポジ型レジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できる。該クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0027】



【0028】式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は、互いに独立に、水素、水酸基で置換されてもよいアルキル、水酸基で置換されてもよいシクロアルキル、水酸基で置換されてもよいアリール又は水酸基で置換されてもよいアルコキシを表し、Aはアルキレン、カルボニル又はイミノを表す。ここで、 $R^{11} \sim R^{15}$ で表されるアルキル及びアルコキシは、炭素数1~6程度であることができ、シクロアルキルは、炭素数5~10程度であることができ、そしてアリールは、炭素数6~10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1~6程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。

【0029】本発明のレジスト組成物において、樹脂と酸発生剤との割合は、樹脂と酸発生剤の合計重量に対して、樹脂が80~99.9重量%、酸発生剤が20~0.1重量%の範囲であることが好ましい。クエンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、該樹脂100重量部に対して、該塩基性化合物が0.001~1重量部の範囲が好ましく、0.01~0.3重量部の範囲がさらに好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0030】本発明のレジスト組成物は、通常、上記の各成分を溶解する溶剤を含有し、液体のレジスト組成物として用いられる。該組成物は、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適切な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗

膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル又はピルビン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン又はシクロヘキサノンのようなケトン類； $\gamma$ -ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせることで用いることができる。

【0031】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

#### 【0032】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中、使用量を表す部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

#### 【0033】樹脂合成例1(樹脂A1の合成)

2-メチル-2-アダマンチル-メタクリレート、3-

樹脂(種類は表1記載)

酸発生剤：p-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート

クエンチャー：2, 6-ジイソプロピルアニリン

溶剤：

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

$\gamma$ -ブチロラクトン

10部

0.2部

0.0075部

57部

3部

【0038】〔感度・解像度の特性〕Brewer社製の有機反射防止膜用組成物である“ARC-25-8”を塗布して215℃、60秒の条件でベークすることによって厚さ780Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.39 $\mu$ mとなるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、130℃で60秒間ブリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、ArFエキシマステッパー〔(株)ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、 $\sigma$ =0.6〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて130℃で60秒間ポストエキスポジャーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメ

ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレートおよび3-ビニル- $\gamma$ -ブチロラクトンをモル比2:1:1(20.0g:10.1g:4.8g)で混合し、そこにMI-BKを全モノマーの2重量倍加え、溶液とした。更に開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマーの3モル%加えた。その後、80℃に昇温し、15時間攪拌した。反応マスを冷却後、大量のメタノールで沈澱させる作業を3回行い精製したところ、平均分子量約8000の共重合体を得た。

#### 【0034】樹脂合成例2(樹脂AXの合成)

2-メチル-2-アダマンチル-メタクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチルメタクリレート及び $\alpha$ -メタクリロイロキシ- $\gamma$ -ブチロラクトンを5:2.

5:2.5のモル比(20.0g:10.1g:7.8g)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、85℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈澱させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が約14,500の共重合体を得た。これを樹脂AXとする。

【0035】次に、以上の樹脂合成例で得られた各樹脂のほか、以下に示す酸発生剤及びクエンチャーを用いてレジスト組成物を調製し、評価した例を掲げる。

【0036】実施例1及び比較例1

以下の各成分を混合して溶解し、さらに孔径0.2 $\mu$ mのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した

#### 【0037】

チルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。有機反射防止膜基板上のもので現像後のラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度、解像度を調べて、その結果を表1に示した。

【0039】実効感度：0.18 $\mu$ mのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0040】〔ドライエッチング耐性の測定〕ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.5 $\mu$ mとなるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて、130℃で60秒間ブリベ

ークし、露光せずにホットプレート上にて130℃で60秒間ポストエキスポージャーベークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後、DEM-451（アネルバ株式会社製）を用いて、混合ガス 酸素2.5sccm、CHF<sub>3</sub>50sccm、真空度16Pa、INCIDENSEPOWER 250Wで4分

間エッチングし、エッチング前後の膜厚の差をノボラック樹脂のものに対する比で表した。その値は小さいほどドライエッチング耐性が高いことを示す。膜厚はラムダエース（大日本スクリーン製造株式会社製）で測定した。

【0041】

【表1】

例 No.	樹脂	実効感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)	ドライエッチング 耐性 (対1線レジスト比)
実施例1	A1	7.4	0.14	1.1
比較例1	AX	4.3	0.14	1.4

【0042】表1から明らかなように、実施例1のレジストは、性能のバランスに優れるとともに高いドライエッチング耐性を有する。

【0043】

【発明の効果】本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成

物は、解像度、感度の性能バランスに優れ、高いドライエッチング耐性を有する。したがって、この組成物は、KrFエキシマレーザーやArFエキシマレーザー用レジストとして優れた性能を発揮することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤島 浩晃  
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住  
友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AB16 AC04  
AC08 AD03 BE00 BE10 BG00  
CB08 CB14 CB41 CC20 FA17  
4J002 BG041 BQ001 CE001 EN007  
EP016 EQ016 EU186 EV216  
EV246 EW046 EY016 EY026  
GP03